

JP-A-2002-520843

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] (RE1-yLay) Nano compound magnetic material of the formula of $vFe100-v-w-x-zCowMzBx$;

(At least 1 sort of rare-earth-elements; M chosen from the group which RE becomes from Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, and Lu) at least 1 sort of thermal-resistance metal; v chosen from Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, and W -- about 5- about 15 --; w -- 5 or; x [larger] than it -- about 9- about 30 --; y -- about 0.05 - about 0.5; and z -- about 0.1- about 5.

[Claim 2] w is a larger nano composite material according to claim 1 than 6 or it.

[Claim 3] Nano composite material according to claim 1 which is at least one element chosen from the group which RE becomes from Nd, Pr, Dy, and Tb.

[Claim 4] Nano composite material according to claim 1 which is at least one element chosen from the group which RE becomes from Nd and Pr.

[Claim 5] at least 1 sort of thermal-resistance metal; v chosen from the group which M becomes from Ti, V, Nb, Cr, and Mo -- about 9- about 12 --; w -- about 6- about 20; x -- about 9- about 12 --; y -- about 0.05 - about 0.1; and z -- about 0.5- a nano composite material according to claim 3 which is about 4.

[Claim 6] at least 1 sort of thermal-resistance metal; v chosen from the group which M becomes from Ti, Nb, and Cr -- about 9.5- about 11.5 --; w -- about 6- about 15; x -- about 10- about 12 --; y -- about 0.05 - about 0.07; and z -- about 0.5- a nano composite material according to claim 3 which is about 3.

[Claim 7] M -- Cr; v -- about 9.5- about 11.5 --; w -- about 7- about 12; x -- about 10.5- about 11.5 --; y -- about 0.05 - about 0.07; and z -- about 1- a nano composite material according to claim 3 which is about

2.5.

[Claim 8] M -- Ti;v -- about 9.5- about 11.5 --;w -- about 7- about 12; x -- about 10.5- about 11.5 --;y -- about 0.05 - about 0.07; , and z -- about 1- a nano composite material according to claim 3 which is about 2.5.

[Claim 9] Nano composite material according to claim 3 with x [larger] than about 9.5 or it.

[Claim 10] Nano composite material according to claim 3 with x [larger] than about 10 or it.

[Claim 11] Nano composite material according to claim 3 with x [larger] than about 10.5 or it.

[Claim 12] Nano composite material according to claim 3 whose x is about 10.5 - abbreviation 30.

[Claim 13] (RE1-yLay) Bond magnet containing the nano composite material and the binder of a formula of $v\text{Fe}100-v-w-x-z\text{Co}w\text{MzBx}$;

(At least 1 sort of rare-earth-elements;M chosen from the group which RE becomes from Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, and Lu) at least 1 sort of thermal-resistance metal;v chosen from Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, and W -- about 5- about 15 --;w -- 5 or;x [larger] than it -- about 9- about 30 --;y -- about 0.05 - about 0.5; , and z -- about 0.1- about 5.

[Claim 14] The bond magnet according to claim 13 with which said binder constitutes about 0.5 - about 4 wt(s)%.

[Claim 15] The powdered nano compound magnetic material of the formula of $v\text{Fe}100-v-w-x-z\text{Co}w\text{MzBx}$ is offered. ; (RE1-yLay) The manufacture approach of a bond magnet including stiffening mixing [with a binder]- this powdered nano compound magnetic material; , and said binder, and making a bond magnet;

(At least 1 sort of rare-earth-elements;M chosen from the group which RE becomes from Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, and Lu) at least 1 sort of thermal-resistance metal;v chosen from Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, and W -- about 5- about 15 --;w -- 5 or;x [larger] than it -- about 9- about 30 --;y -- about 0.05 - about 0.5; , and z -- about 0.1- about 5.

[Claim 16] Nano composite material according to claim 1 whose reinforcement of irreversible loss of induction is less than -4% when it heats at 180 degrees C over about 15 minutes.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]

This invention relates to a magnetic material especially iron, rare earth elements, boron, a heat-resistant metal, and a magnetic nano composite material containing cobalt. This is suitable to have desirable magnetism and manufacture a bond magnet.

[0002]

[Explanation of a background]

Generally neodymium, iron, and the magnetic alloy containing boron are suitable to use it with sintering and a bond magnet for [the] desirable magnetism. Nd₂Fe₁₄B phase is recognized as a hard magnetism phase which shows good magnetism especially.

[0003]

U.S. Pat. No. 4,402,770 of Koon, 4,409,043, and Re. No. 34,322 specification are indicating a lanthanum and other rare earth elements, iron and transition metals like cobalt, and the magnetic alloy that contains boron in a specific amount in a list. The publication of these patent specifications is referred to here, and is included in the publication of this invention here. Although this indicated alloy has good magnetism, such an alloy does not have the optimal property and is not available commercially.

[0004]

This invention offers good magnetism and this is suitable for it to commercial manufacture of a bond magnet.

[0005]

[The outline of invention]

This invention offers the controlled nano compound magnetic material of a presentation. This can show the improved magnetism and can manufacture

it easily. The purpose of this invention is offering the nano compound magnetic material which contains Fe, rare earth elements (preferably La, Pr, and Nd), B, a heat-resistant metal, and Co at a specific rate.

[0006]

The presentation of this invention has the formula of $v\text{Fe}(\text{Nd}_1-y\text{La}_y)_{100-v-w-x-z}\text{Co}_w\text{M}_x\text{B}_z$. at least one sort of heat-resistant metals with which M is chosen from Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, and W here -- it is -- v -- about 5-- about 15 -- it is -- w -- 5 or it -- large -- x -- about 9-- about 30 -- it is -- y -- about 0.05-- about 0.5 -- it is -- moreover, z -- about 0.1-- it is about 5. Preferably, M is Cr.

[0007]

The further purpose of this invention is offering a hard magnetism phase, a soft magnetism layer, and the nano compound magnetic material that contains a boron-ized thermal-resistance metal precipitate phase preferably. A hard magnetism phase is $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ preferably, and a soft magnetism layer includes $\alpha\text{-Fe}$, Fe_3B , or those combination preferably. An ingredient contains $\alpha\text{-Fe}$, (Co) and $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (Fe, Co) B phase most preferably.

[0008]

This invention offers the manufacture approach of a nano compound magnetic material. This approach solidifies quickly offering Fe, rare earth elements (preferably Nd and La), B, at least one sort of heat-resistant metals (preferably Cr), and the melting constituent containing Co, and this constituent, and includes making an amorphous ingredient substantially and processing this ingredient thermally in a list.

[0009]

[Detailed explanation of a desirable mode]

For those potential large remnant magnetism (Br) and a maximum energy product ((BH) max), nano composite material has been considerably studied for a bond magnet. By the NdFeB system, the nano compound magnet of two types, i.e., $\alpha\text{-Fe}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, [1], and $\text{Fe}_3\text{B}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ [2, 3] have been developed. Br of such nano composite material may be located in a line with chemical composition, and may receive effect in distribution of $\alpha\text{-Fe}$ and $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ [1] or Fe_3B , and $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ [2, 3], a volume fraction, and the average grain size of each phase considerably. Furthermore, Br and (BH) max are further improvable by making the saturation magnetization of a soft magnetism layer ($\alpha\text{-Fe}$) and/or a hard magnetism phase (2:14:1 phases) increase. Similarly, proper coercive force (Hc) and rectangle nature (Squariness) are considerably influenced according to the permutation and the fine structure of an element [4, 5, 6]. Hc is under 9kOe(s) (716kA/(m)) ** [usually /

composite material / conventional / NdFeB type / of 3 yuan / nano / the manufacture approach, or an element permutation / addition]. Nd -- eight -- Fe -- 87 -- B5 -- and -- Nd -- eight -- Fe -- 87.5 -- B4 . -- five -- exchange -- coupling (exchange coupled) -- alpha-Fe/Nd -- two -- Fe -- 14 -- B -- a type -- nano -- composite material -- very much -- being large -- Br (12.5kG (1.25T)) -- and -- (-- BH --) -- max (23.3MG0e (185 kTA/m)) -- [-- seven --] -- being shown -- things -- reporting -- having -- **** . However, small iHc (5.3k0e (422 kA/m) restricts the application to a specific field like a micro motor.)

[0010]

The presentation of the ingredient of this invention is good with the ingredient which has the formula of $v\text{Fe}(\text{RE1-yLay})_{100-v-w-x-z}\text{CoMzBx}$. at least one sort of heat-resistant metals with which RE(s) are at least one sort of rare earth elements except La, and M is chosen from Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, and W here -- it is -- v -- about 5- about 15 -- it is -- w -- 5 or it -- large -- x -- about 9- about 30 -- it is -- y -- about 0.05- about 0.5 -- it is -- moreover, z -- about 0.1- it is about 5.

[0011]

As suitable rare earth elements, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, and Lu can be mentioned. The whole rare-earth-elements inclusion of the constituent of this invention makes reference as "TRE" here. The vocabulary "RE" used here means all the suitable rare earth elements except La. Desirable RE elements are Nd, Pr, Dy, Tb, and those mixture, and Nd, Pr, and those mixture are the most desirable. As a suitable heat-resistant metal, the element of the IVb group of a periodic table, Vb group, and a VIb group can be mentioned, and these are Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, and W. The heat-resistant metal inclusion in the constituent of this invention makes reference as "M" here. M is at least one sort of heat-resistant metals chosen from Ti, V, Nb, Cr, and Mo preferably. M is at least one sort of heat-resistant metals chosen from Ti, Nb, and Cr more preferably. M is Cr, Ti, or those combination most preferably. Generally the advantage by adding cobalt to the nano composite material of this invention starts being brought about at about 1% - about 40%. However, especially the desirable constituent of the ingredient of this invention contains more Co(es) than about 5% or it. The typical and desirable and more desirable range of TRE, B, M, and Co is shown in the following tables.

[Table 1]

おおよその範囲	TRE	B	M	Co	Fe
典型的な範囲	約5-約15	約9-約30	約0.1-約5	約5-約40	ほぼ釣り合う量
好ましい範囲	約9-約12	約9-約12	約0.5-約4	約5-約20	ほぼ釣り合う量
より好ましい範囲	約9.5-約11.5	約10-約12	約0.5-約3	約6-約15	ほぼ釣り合う量
最も好ましい範囲	約9.5-約11.5	約10.5-約11.5	約1-約2.5	約7-約12	ほぼ釣り合う量

[0012]

The magnetic material of this invention is preferably manufactured according to the process of quick solidification and heat treatment. Quick solidification is attained by cooling a constituent quickly from a melting-like object by technique like melt spinning, jet casting, melt extraction, spraying, and scattering (splat) cooling. The cooling rate of per [104 / about] second - 107 degrees C of abbreviation is used typically, and cooling rates are per [105 / about] second - 106 degrees C of abbreviation preferably. The ingredient solidified quickly is substantially amorphous preferably. After making it solidify quickly, it can heat-treat grinding an ingredient, grinding and heat-treating, or directly.

[0013]

The constituent of this invention has the improved workability and enabling use of a comparatively late quick solidification rate is found out. For example, between melt spinning processes, a comparatively late rotating wheel rate can be used, and/or the comparatively large ingredient volume can be processed. Since the melting alloy puddle (puddle) in contact with a spinning wheel is more stable substantially when a wheel rate is slow, the capacity which uses a comparatively late

melt spinning wheel rate is important. Furthermore, the capacity to process the ingredient of the comparatively large volume enables reduction of processing cost.

[0014]

After solidifying a constituent quickly and changing into an amorphous condition substantially, it is desirable to process thermally and to bring about spontaneous crystallization. When using it here, the vocabulary of a crystal grain child "spontaneous crystallization" is quick, and means homogeneous formation substantially. Performing spontaneous crystallization by heating an ingredient to specific temperature over the controlled period preferably, this brings about a crystal grain child's nucleation without the continuing substantial particle growth. About 600 degrees C - about 645 degrees C - about 700 degrees C about 750 degrees C are about 645 degrees C - about 655 degrees C most preferably preferably [about 400 degrees C - about 800 degrees C heat is suitable, and]. The heating time of about 0.001 seconds - about 2 hours is desirable, and is about 8 - about 11 minutes most preferably for about 0.01 seconds to about 0.15 minutes. An ingredient can be heated in the suitable equipment of arbitration, for example, a furnace. Continuation and/or the heating approach of a batch type can be used. Preferably, an ingredient is heated to the crystallization temperature, and before substantial particle growth takes place, it removes a heat source.

[0015]

The thing of the shape of powder of the nano compound magnetic material of this invention is suitable to use it for manufacture of the bond magnet in which good magnetism is shown. The conventional approach of the arbitration which prepares a bond magnet can be used. Preferably, it mixes with a binder and a nano compound powder-like magnetic material is stiffened. A binder constitutes about 0.5 - about 4 wt(s)% of a bond magnet preferably.

[0016]

the time of making it nano composite material heating an ingredient at about 180 degrees C, and maintaining it for about 15 minutes -- the irreversible loss (reinforcement) of induction (induction) - less than about 4% -- desirable - making it to less than about 3.5% is found out.

[0017]

[Experiment]

Although the following examples show various fields of this invention, they are not what meant restricting the range of this invention.

[0018]

Table I: Br of 650 degrees C over [with spinning carried out] for 10 minutes to a list, 675 degrees C, and 9.5(Nd0.95La0.05) Fe78Cr2B10.5 ribbon after 700-degree C heat treatment, ilc, and (BH) max [Table 2]

リボン条件	B _r (kG)	i H _c (kOe)	(BH) _{max} (MG0e)
紡糸したまま (25m/sec)	7.6	9.9	8.5
650°Cで10min.	8.4	10.3	14.0
675°Cで10min.	8.2	9.8	12.5
700°Cで10min.	8.2	9.5	12.8

1kG=0.1T1kOe=79.577 kA/m1MG0e=7.9577 kTA/m[0019]

Table II: Comparison of Br of 9.5(Nd0.95La0.05) Fe78-xCoxCr2B10.5 (x=0-10) ribbon after the optimal processing, ilc, and (BH) max [Table 3]

Co含有率 x =	B _r (kG)	i H _c (kOe)	(BH) _{max} (MG0e)
0	8.4	10.3	14.0
2.5	8.4	10.2	14.1
5.0	8.5	10.2	14.1
7.5	9.1	10.3	15.8
10	10.4	9.5	19.8

1kG=0.1T1kOe=79.577 kA/m1MG0e=7.9577 kTA/m[0020]

Table III: ilc of 9.5(Nd0.95La0.05) Fe78-xCoxCr2B10.5 (x=0-10) ribbon after the optimal processing, irreversible loss of induction, and comparison of the reversible temperature coefficient (generally known as alpha) of induction [Table 4]

Co含有率 x =	H_c (kOe)	誘導の不可逆的 な損失 (%)	α %/ (°C)
0	10.3	-3.5	-0.184
2.5	10.2	-2.7	-0.144
5.0	10.2	-3.0	-0.131
7.5	10.3	-3.2	-0.118
10.0	9.5	-3.4	-0.105
対照標準 (商業的なもの)	9.2	-4.5	-0.105

1kOe=79.577 kA/m [0021]

(Nd_{0.95}La_{0.05}) The alloy ingot of a presentation of 9.5Fe78-xCoxCr2B10.5 (x=0-10) was prepared by reduced pressure induction melting. About 3g piece of an ingot is ground to a small fragment, and it carries out as [suitably / for the magnitude of the end crater which gets for melt spinning]. The quartz nozzle which has the orifice whose diameter is about 0.7-0.8mm was used, and melt spinning was performed. The ribbon made the wheel rate (Vs) about 15 - about 25 m/s, and manufactured it. The X-ray powder diffraction in a Cu-K alpha emission is used, and extent of the crystal of a ribbon is measured. A magnetic phase and corresponding curie temperature (Tc) were related with performing thermogravimetric analysis (TGA) with the application of the external magnetic field of 500e(s) (3.979 kA/m) so that it may generally be known as heat magnetic analysis (TMA), and were measured. The amorphous ribbon was thermally processed on the selected partial target over about 10 minutes at the temperature of about 650 degrees C - about 700 degrees C, and crystallization was brought to him, and magnetism was improved. A ribbon [having quenched] and the ribbon processed thermally are magnetized in the pulse magnetic field of about 50 kOe(s) (3.979 MA/m), and the magnetism of a ribbon is measured with the oscillating sample magnetometer (Vibrating Sample Magnetometer) (VSM) which applies the magnetic field of 12kOe. An open circuit property, i.e., the irreversible loss of induction, is the cycle of about 2 - 180 degrees C

of abbreviation, and it sets the magnetic field applied to 0, and measures it by arranging the ribbon magnetized completely [abbreviation 4mmx2.5mmx50mm magnitude] in VSM. The remnant magnetism analysis [8, 9] of Wohlfarth was used, and permuting Fe by Co partially measured the effect which it has on the reinforcement of the exchange coupling interaction (exchange-coupled interactions) of the ingredient obtained. [0022]

Drawing 1 shows Br of the ribbon of 9.5(Nd0.95La0.05) Fe78Cr2B10.5 after soaking (650 degrees C over for about 10 minutes, 675 degrees C, and 700 degrees C), iHc, and (BH) max to the condition [having carried out melt spinning] (Vs=25 m/s) and the list, respectively. It means making it simple and Br of these samples, iHc, and (BH) max are mentioned to Table 1 for reference. Although heat treatment of having carried out spinning is omitted, Br, iHc, and (BH) max are comparatively small, and it is 7.6kG(s) (0.76T), 9.9kOe (787.8 kA/m), and 8.5MG0e(s) (67.6 kTA/m), respectively, and it is thought that this originates in imperfect crystallization of a ribbon. This is clearly shown by piling up the description of the 2:14:1 and the alpha-Fe peak which are shown in drawing 2, and the large peak of an amorphous precursor. After suitable annealing treatment, both Br and (BH) max are improved intentionally. After heat treatment for 10 minutes, (BH) max of Br of 8.4kG (0.84T), iHc of 10.3kOe (820 kA/m), and 14MG0e(s) (111 kTA/m) is obtained at 650 degrees C. If it processes at an elevated temperature, about 675 [i.e.,], or 700 degrees C comparatively, a remarkable reduction of Br and (BH) max will be observed. This shows that delicate particle growth or phase transition has happened. Br and (BH) Unlike max, iHc is still comparatively fixed after [any] heat treatment at 9.5-9.9kOe (756 - 788 kA/m). From all these values, it is suggested at about 650 degrees C that the processing for about 10 minutes is heat treatment desirable into the ingredient of this invention.

[0023]

Drawing 3 shows change of optimal Br, iHc, and (BH) max about heat treatment about Co content of a series of alloys of 9.5(Nd0.95La0.05) Fe78.5-xCoxCr2B10.5. introduction, Br, and (BH) max -- low Co content, i.e., x=, -- it is still about 1 law in 2.5 and 5, and if x increases to 7.5 **, it will increase. 9. x is obtained for larger Br and larger (BH) max than 1kG (0.91T) and 15.8MG0e(s) (126 kTA/m) by the sample of 7.5 and 10. Such a large value of Br has suggested existence of the substantial exchange coupling interaction between a hard phase and an elasticity phase magnetically. It is thought that permuting Fe by Co does not affect iHc in operation. In the presentation of this experiment,

iHc is changing in the range of 9.5–10.3kOe (756 – 820 kA/m). When x is 10, (BH) max of Br of 10.4kG (1.04T), iHc of 9.5kOe (756 kA/m), and 19.8mGOe(s) (185 kTA/m) is attained by the ribbon. As for large iHc, it is as conflicting as anticipation of decreasing substantially iHc from which the anisotropy constant of a hard magnetism phase is made small, and nano composite material is obtained to permute Fe by Co. Change of the fine structure of an alloy with large Co content may play a role important for explaining the large value of iHc maintained. Addition of Co in case Cr exists changes the liquid property of the precursor alloy for melt spinning, and can carry out [theory]-izing of the ability to reform the fine structure of nano composite material. Since it is simple, Br of this alloy of a series of, iHc, and (BH) max are shown and compared with Table II. Drawing 4 shows the 2nd quadrant demagnetization curve of the ribbon of 9.5(Nd0.95La0.05) Fe78-xCoxCr2B10.5 (x=0–10). It is thought that the configuration where the demagnetization curve was square, and iHc are not influenced by the amount of Co permutation. Therefore, following change of Br theorizes the change of (BH) max by Co content.

[0024]

In order to understand the device of the change of Br and (BH) max by the amount of Co permutation, transition of the magnetic phase by Co content was examined in the temperature requirement of about 25 – 900 degrees C of abbreviation. Drawing 5 (a), (b), (c), (d), and (e) show the TMA scan of 9.5(Nd0.95La0.05) Fe78-xCoxCr2B10.5 ribbon (respectively x= 0, 2.5, 5.0, 7.5, and 10) carried out in the optimal processing. As for the reference sample (x= 0), only two magnetic phases, i.e., R2Fe14B, and alpha-Fe were found out. When the Co content x increases Tc of the phase of 2:14:1 to 10 from 0, it turns out that it is going up at about 289 to about 393 degrees C. Probably this has suggested that Co puts into the crystal structure of Nd2 (Fe, Co) 14 B phase. When x increases to 10 from 0, it also turns out that Tc of alpha-Fe is also going up at about 712 to about 860 degrees C. Moreover, this change of Tc has suggested that Co can form the dissolution liquid of alpha- (Fe, Co).

[0025]

x line diffraction (XRD) and a transmission electron microscope (TEM) also compare the average grain size of the ribbon processed the optimal. Drawing 6 (a), (b), (c), (d), and (e) show the XRD pattern of the ribbon on which it experimented. It is shown that the average grain size of these samples is alpha-(Fe, Co) phase and 2:14:1 phases, and the same peak width in all the examined samples is almost the same. Drawing 7 (a), (b), and (c) show the TEM analysis of 9.5(Nd0.95La0.05) Fe78-

$x\text{CoCr}_2\text{B}_{10.5}$ of $x = 0$, and 5 and 10, respectively. Some particle growth took place with the alloy containing 5% of Co (see drawing 7 (a) and the (b)). The difference of average grain size when x increases to 10 from 5 becomes comparatively quiet as shown in drawing 7 (b) and (c). However, if x increases to 10, the grain boundary will be comparatively indefinite and enclosure rare skill will be carried out with the 2nd (smudged) blurred phase (not shown). This change of the fine structure may explain the reason without regards to Co content in iHc.

[0026]

Drawing 8 is the plot of $\Delta M (=m_d(H) - (1-2m_r(H)))$ about the magnetic field applied to the ribbon of $9.5(\text{Nd}_0.95\text{La}_{0.05})\text{Fe}_{78-x}\text{Co}_x\text{Cr}_2\text{B}_{10.5}$ ($x = 0, 2.5, 5, 7.5$ and 10) of five examined composite material. m_d is the magnetization which decreased here and m_r is the remnant magnetism which decreased [8, 9]. The height of forward ΔM peak in these plots shows existence of the exchange coupling interaction between a hard phase and an elastic phase magnetically. If change of large Br which reaches $x=7.5$ and is found out by 10, the phenomenon in which a particle becomes coarse, and the fine structure is combined, and the increment in Br of these two samples and $(BH)_{\max}$ can originate in the increment in the saturation magnetization of both α -(Fe, Co) phase by Co permutation, and 2:14:1 phases, it can come to a conclusion. Furthermore, this reached a compromise in the exchange coupling interaction promoted by detailed average grain size, made the particle coarse, changed the fine structure, and it has also suggested it that it is the need to attain largest Br in the ingredient ($5 < x < 10$) of large Co concentration and $(BH)_{\max}$. As mentioned above, when Fe is permuted by Co, Tc of 2:14:1 phases increases and this has that it is also desirable for the application of a high operating temperature.

[0027]

Table III shows change of iHc, the irreversible loss of induction, and the reversible temperature coefficient α of induction about Co concentration of the examined ingredient. In the case of $x = 0$, irreversible loss and α are -3.5% and -0.184%/degree C, respectively. If Fe is permuted by Co and x changes from 0 to 10, α will decrease [/degree C] in -0.184%/degree C to -0.105% /. This reduction of the reinforcement of α may be directly related to the increment in Tc so that it may be observed with a sintering Nd(Fe, Co) B magnet [10]. However, it is thought that the content of Co in a constituent and a correlation do not have irreversible loss, and it is changing to -2.7 to 3.5%. In the case of $x = 10$, -3.4% of irreversible loss and -0.105% [/degree C] α are obtained. These values are equal to available

NdFeB powder (-4.5% of irreversible loss, and -0.105% [/degree C]
alpha) commercially for the application of a bond magnet.
[0028]

Two magnetic phase, i.e., alpha-Fe, and R2Fe14B exists in the magnetic material of this invention processed the optimal. The ribbon of 9.5(Nd0.95La0.05) Fe78-xCoxCr2B10.5 (x=0-10) can be mentioned preferably as an example of the ingredient of this invention. Permuting ***** and Fe by Co raises the curie temperature (Tc) of both alpha-(Fe, Co) phase and R2 (Fe, Co) 14 B phase (for example, in [desirable] x=2.5-10). Br and (BH) max are also increasing by the sample with the high content of Co. Exchange coupling between a hard phase and an elastic phase is also magnetically observable. TEM analysis shows that permute by slight Co (x= 2.5 and 5), and a particle becomes coarse by the ribbon processed the optimal. If x becomes larger than 6 or it, it becomes comparatively clear less that a particle becomes coarse. For example, in x= 10, the blurred grain boundary phase (not shown) which encloses the main phases is observed. (Nd0.95La0.05) In a desirable presentation like 9.5Fe68Co10Cr2B10.5, (BH) max of Br of 10.4kG (1.04T), iHc of 9.5kOe (756 kA/m), and 19.8MG0e(s) (158 kTA/m) is obtained. Furthermore, it is found out that the reinforcement of the reversible temperature coefficient of induction of the ingredient processed completely decreases with the increment in Co content.

[0029]

If it collects, the phase transition of melt spinning nano composite material 10.5 (x=0-10), for example, (Nd0.95La0.05), 9.5Fe78-xCoxCr2B, and magnetism show two magnetic phases (Fe, Co), i.e., alpha-, and R2 (Fe, Co)14B. For example, permuting Fe by Co by x=2.5-10 enlarges curie temperature (Tc) of both alpha-(Fe, Co) phase and R2 (Fe, Co) 14 B phase at a rate of about 20 degrees C per 1% of Co permutation objects. It is observed by the ribbon with small (for example, x= 5) Co content processed the optimal that a particle becomes coarse slightly. Furthermore, if Co content increases, the effect on the average grain size obtained will be lost. Instead, in x= 10, a strange grain boundary phase encloses the main phases of a ribbon. It is thought that change of this fine structure is one reason nil why iHc larger when Co content increases than 9.5kOe(s) (756 kA/m) is maintainable. Exchange coupling between a hard phase and an elasticity phase is magnetically observed by all samples. remnant magnetism Br and maximum energy product (BH) max -- x= -- it was considerably improved by 7.5 and 10. This is considered to originate in exchange coupling between them at the increment in the saturation magnetization of alpha- (Fe, Co) and R2 (Fe, Co)14B, and the

list. (Nd_{0.95}La_{0.05}) In 9.5Fe68Co10Cr2B10.5, (BH)_{max} of Br of 10.4kG (1.04T), iH_c of 9.5kOe (756 kA/m), and 19.8MG0e(s) (158 kTA/m) is attained. Furthermore, it is found out that the reversible temperature coefficient (usually referred to as alpha) of induction of the ingredient processed the optimal decreases with the increment in Co concentration.

[0030]

[Table 5]

- [1] A. Manaf, R. A. Buckley, H. A. Davies and M. Leonowicz, J. Magn. Magn. Mater., **101**, 360 (1991).
- [2] R. Coehoorn, D. B. de Mooij, J. P. W. B. Duchateau, and K. H. J. Buschow, J. Phys. **49**, C8, 669 (1988).
- [3] E. F. Kneller and R. Hawig, IEEE Trans. Magn., **27**, 3588 (1991).
- [4] A. Manaf, P. Z. Zhang, I. Ahmed, H. A. Davies and R. A. Buckley, IEEE Trans. Mag., **29** (1993) 2866.
- [5] A. Manaf, M. Al-Khafaji, P. Z. Zhang, H. A. Davies, R. A. Buckley and W. Rainforth, J. Magn. Magn. Mater. **128** (1993) 307.
- [6] W. C. Chang, D. M. Hsing, B. M. Ma and C. O. Bounds, IEEE Trans. Magn. **32** (1996), 4425.
- [7] J. Bauer, M. Seeger, A. Zern, and H. Kronmuller, J. Appl. Phys. **80** (1996) 1667.
- [8] F. Vajda and E. D. Torre, J. Appl. Phys. **75** (1994) 5689.
- [9] P. E. Kelly, K. O' Grady, P. I. Mayo and R. W. Cantrell, IEEE Trans. Magn., **MAG-25** (1989) 388.
- [10] B.M. Ma, W. L. Liu, Y.L. Liang, D.W. Scoot, and C.O. Bounds, J. Appl. Phys., **75** (1994) 6628.

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1]

Drawing 1 shows the magnetic engine performance of the ribbon of

9.5(Nd0.95La0.05) Fe78Cr2B10.5 after a condition [having carried out spinning] ($V_s=25$ m/s) and the optimal heat treatment.

[Drawing 2]

Drawing 2 shows x line diffraction pattern of the ribbon of 9.5(Nd0.95La0.05) Fe78Cr2B10.5 which carried out melting quenching by $V_s=25$ m/s.

[Drawing 3]

Drawing 3 shows the magnetic property of the ribbon of 9.5(Nd0.95La0.05) Fe78-xCoxCr2B10.5 ($x=0-10$) after the optimal heat treatment.

[Drawing 4]

Drawing 4 shows the demagnetization curve of the ribbon of 9.5(Nd0.95La0.05) Fe78-xCoxCr2B10.5 ($x=0-10$) after the optimal processing.

[Drawing 5]

Drawing 5 shows the TMA scan of 9.5(Nd0.95La0.05) Fe78-xCoxCr2B10.5 ($x=0-10$) processed thermally. Here, it is (a) $x=0$, (b) $x=2.5$, (c) $x=5$, (d) $x=7.5$, and (e) $x=10$, and two magnetic phases, 2:14:1 [i. e.,], existence of α -Fe, and the rise of T_c in both phases are shown.

[Drawing 6]

Drawing 6 shows x line diffraction pattern of the ribbon of 9.5(Nd0.95La0.05) Fe78-xCoxCr2B10.5 after performing optimal heat treatment. Here, it is (a) $x=0$, (b) $x=2.5$, (c) $x=5$, (d) $x=7.5$, and (e) $x=10$.

[Drawing 7]

Drawing 7 shows the TEM fine structure of the ribbon of 9.5Fe78-xCoxCr2B10.5 which has the optimal magnetism (Nd0.95La0.05). Here, it is (a) $x=0$, (b) $x=5$, and (c) $x=10$.

[Drawing 8]

Drawing 8 shows change of ΔM when applying an external magnetic field to the alloy ribbon of 9.5(Nd0.95La0.05) Fe78-xCoxCr2B10.5 ($x=0-10$).

[Translation done.]

* NOTICES *

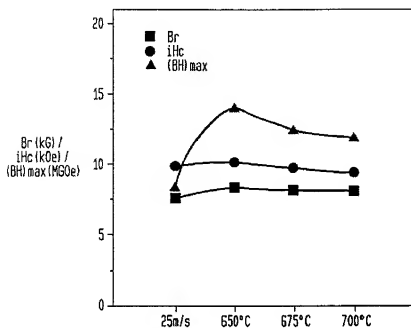
JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

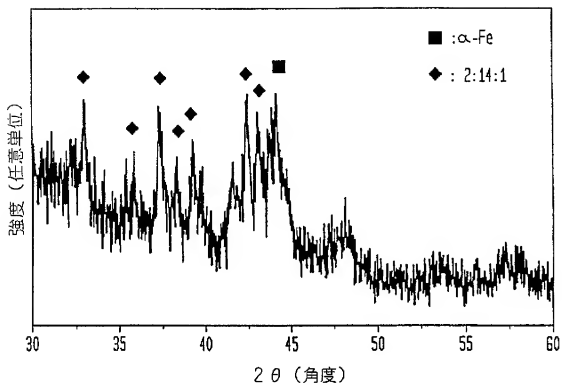
[Drawing 1]

FIG. 1



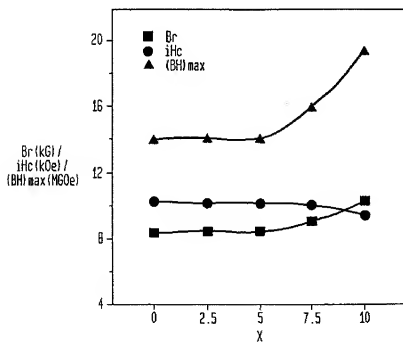
[Drawing 2]

FIG. 2



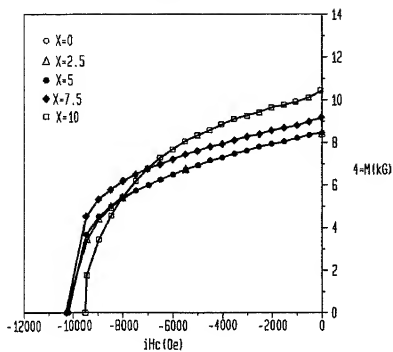
[Drawing 3]

FIG. 3



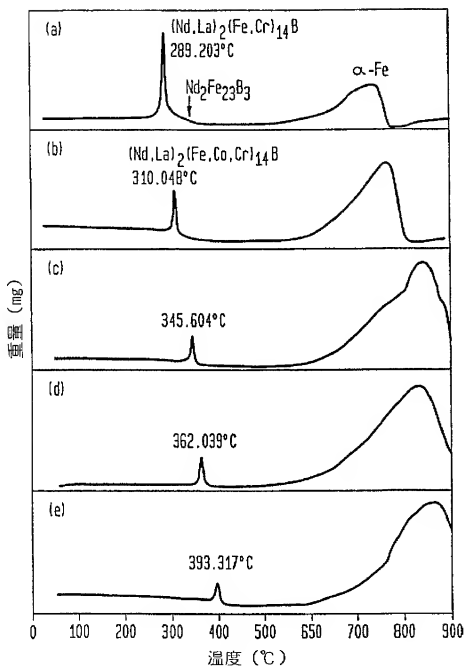
[Drawing 4]

FIG. 4



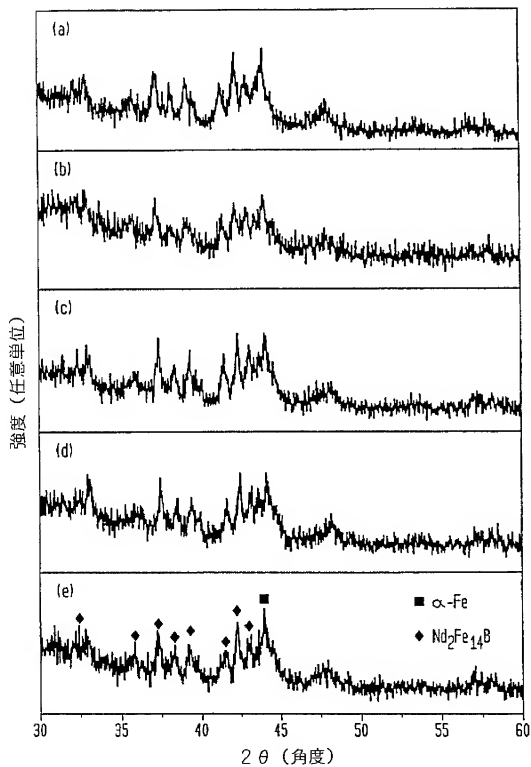
[Drawing 5]

FIG. 5



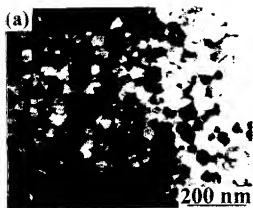
[Drawing 6]

FIG. 6



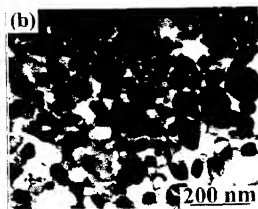
[Drawing 7 A]

FIG. 7A



[Drawing 7 B]

FIG. 7B



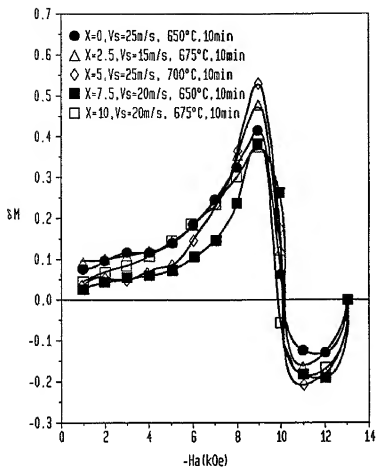
[Drawing 7 C]

FIG. 7C



[Drawing 8]

FIG. 8



[Translation done.]

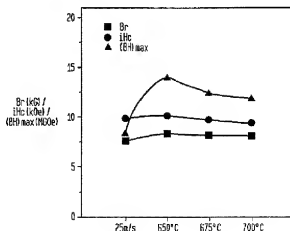
(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テグメント* (参考)
H 0 1 F 1/053		B 2 2 F 1/00	Y 4 G 0 0 2
B 2 2 F 1/00		3/00	C 4 K 0 1 8
3/00		C 0 1 G 49/00	E 5 E 0 4 0
C 0 1 G 49/00		H 0 1 F 1/04	H
H 0 1 F 1/06		1/06	A
		審査請求 未請求	予備審査請求 有 (全 27 頁)
(21)出願番号 特願2000-559572(P2000-559572)		(71)出願人 サントク アメリカ, インコーポレイティ ド アメリカ合衆国, アリゾナ 85353-4025, トルソン, ウェスト, ハリソン ストリ ート 8220	
(86) (22)出願日 平成11年7月9日(1999.7.9)		(72)発明者 チャン, ウェン チェン 台湾, チャイ-イー, ダ ヤ ロード, セ クション 2, レーン 495, ナンバー 43, 5エフ2	
(85)翻訳文提出日 平成13年1月12日(2001.1.12)		(74)代理人 弁理士 石田 敬 (外4名)	
(86)国際出願番号 P C T / U S 9 9 / 1 5 4 3 9			
(87)国際公開番号 W O 0 0 / 0 3 4 0 3			
(87)国際公開日 平成12年1月20日(2000.1.20)			
(31)優先権主張番号 6 0 / 0 9 2 , 9 5 9			
(32)優先日 平成10年7月13日(1998.7.13)			
(33)優先権主張国 米国 (US)			

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 高性能の、鉄-希土類-ホウ素-耐熱物-コバルトのナノ複合材料

(57)【要約】

鉄、希土類元素、ホウ素、耐熱性金属、及びコバルトを含有する磁性ナノ複合材料を開示する。この材料は、好ましい磁性を持ち、且つボンド磁石の製造に適当である。本発明の組成物の式は、 $(Nd_{1-x}La_x)Fe_{100-v-v_1-v_2}Co_zM_zB_w$ でよい。ここで、MはTi、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo及びWから選択される少なくとも1種の耐熱性金属；vは約5～約15；wは5又はそれよりも大きい；xは約9～約30；yは約0.05～約0.5；且つzは約0.1～約5である。好ましくはMはCrである。これらの材料の磁性は良好であり、ボンド磁石の調製のために使用するのに適当である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 $(RE_{1-y}La_y)_vFe_{100-v-w-x-z}Co_wM_zB_x$ の式のパノ複合磁性材料；

(REは、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb及びLuからなる群より選択される少なくとも1種の希土類元素；Mは、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo及びWから選択される少なくとも1種の耐熱性金属；vは約5～約15；wは5又はそれよりも大きい；xは約9～約30；yは約0.05～約0.5；且つzは約0.1～約5)。

【請求項2】 wが6又はそれよりも大きい、請求項1に記載のパノ複合材料。

【請求項3】 REがNd、Pr、Dy及びTbからなる群より選択される少なくとも1つの元素である、請求項1に記載のパノ複合材料。

【請求項4】 REがNd及びPrからなる群より選択される少なくとも1つの元素である、請求項1に記載のパノ複合材料。

【請求項5】 MがTi、V、Nb、Cr及びMoからなる群より選択される少なくとも1種の耐熱性金属；vが約9～約12；wが約6～約20；xが約9～約12；yが約0.05～約0.1；且つzが約0.5～約4である、請求項3に記載のパノ複合材料。

【請求項6】 MがTi、Nb及びCrからなる群より選択される少なくとも1種の耐熱性金属；vが約9.5～約11.5；wが約6～約15；xが約10～約12；yが約0.05～約0.07；且つzが約0.5～約3である、請求項3に記載のパノ複合材料。

【請求項7】 MがCr；vが約9.5～約11.5；wが約7～約12；xが約10.5～約11.5；yが約0.05～約0.07；且つzが約1～約2.5である、請求項3に記載のパノ複合材料。

【請求項8】 MがTi；vが約9.5～約11.5；wが約7～約12；xが約10.5～約11.5；yが約0.05～約0.07；且つzが約1～約2.5である、請求項3に記載のパノ複合材料。

【請求項9】 xが約9.5又はそれよりも大きい、請求項3に記載のパノ

複合材料。

【請求項10】 x が約10又はそれよりも大きい、請求項3に記載のナノ複合材料。

【請求項11】 x が約10、5又はそれよりも大きい、請求項3に記載のナノ複合材料。

【請求項12】 x が約10、5～約30である、請求項3に記載のナノ複合材料。

【請求項13】 $(RE_{1-y}La_y)_vFe_{100-v-w-x-z}Co_wM_zB_x$ の式のナノ複合材料及びバインダーを含むボンド磁石；

(REは、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb及びLuからなる群より選択される少なくとも1種の希土類元素；Mは、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo及びWから選択される少なくとも1種の耐熱性金属； v は約5～約15； w は5又はそれよりも大きい； x は約9～約30； y は約0.05～約0.5；且つ z は約0.1～約5)。

【請求項14】 前記バインダーが約0.5～約4wt%を構成する、請求項13に記載のボンド磁石。

【請求項15】 $(RE_{1-y}La_y)_vFe_{100-v-w-x-z}Co_wM_zB_x$ の式の粉末状ナノ複合磁性材料を提供すること；この粉末状ナノ複合磁性材料をバインダーと混合すること；及び前記バインダーを硬化させて、ボンド磁石を作ること、を含むボンド磁石の製造方法；

(REは、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb及びLuからなる群より選択される少なくとも1種の希土類元素；Mは、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo及びWから選択される少なくとも1種の耐熱性金属； v は約5～約15； w は5又はそれよりも大きい； x は約9～約30； y は約0.05～約0.5；且つ z は約0.1～約5)。

【請求項16】 約15分間にわたって180℃に加熱したときに、誘導の不可逆的な損失の強度が4%未満である、請求項1に記載のナノ複合材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

[発明の分野]

本発明は、磁性材料、特に鉄、希土類元素、ホウ素、耐熱性金属、及びコバルトを含む磁性ナノ複合材料に関する。これは、好ましい磁性を持ち、且つボンド磁石を製造するのに適当である。

【0002】

[背景の説明]

ネオジム、鉄、及びホウ素を含有する磁性合金は、その好ましい磁性のために焼結及びボンド磁石で使用するのに一般に適当である。 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相は、特に良好な磁性を示す硬磁性相として認識されてきた。

【0003】

Koonの米国特許第4,402,770号、同第4,409,043号、及びRe.34,322号明細書は、ランタン及び他の希土類元素、鉄及びコバルトのような遷移金属、並びにホウ素を特定の量で含有する磁性合金を開示している。ここでこれら特許明細書の記載はここで参照して本発明の記載に含める。この開示された合金は良好な磁性を持つが、そのような合金は最適な性質を持たず、また商業的に利用可能になっていない。

【0004】

本発明は、良好な磁性を提供し、またこれはボンド磁石の商業的な製造に適当である。

【0005】

[発明の概略]

本発明は、制御された組成のナノ複合磁性材料を提供する。これは、改良された磁性を示し、また容易に製造することができる。本発明の目的は、Fe、希土類元素（好ましくはLa、Pr、及びNd）、B、耐熱性金属、及びCoを、特定の割合で含有するナノ複合磁性材料を提供することである。

【0006】

本発明の組成は、 $(\text{Nd}_{1-y}\text{La}_y)_v\text{Fe}_{100-v-w-x-z}\text{Co}_w\text{M}_z\text{B}_x$ の式を有す

る。ここで、MはTi、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo及びWから選択される少なくとも1種の耐熱性金属であり、vは約5～約15であり、wは5又はそれよりも大きく、xは約9～約30であり、yは約0.05～約0.5であり、またzは約0.1～約5である。好ましくは、MはCrである。

【0007】

本発明の更なる目的は、硬磁性相、軟磁性層、及び好ましくはホウ素化耐熱性金属沈殿相を含むナノ複合磁性材料を提供することである。硬磁性相は好ましくはNd₂Fe₁₄Bであり、軟磁性層は好ましくはα-Fe、Fe₃B又はそれらの組み合わせを含む。最も好ましくは材料は、α-(Fe, Co)及びR₂(Fe, Co)₁₄B相を含む。

【0008】

本発明は、ナノ複合磁性材料の製造方法を提供する。この方法は、Fe、希土類元素（好ましくはNd及びLa）、B、少なくとも1種の耐熱性金属（好ましくはCr）、及びCoを含む溶融組成物を提供すること、この組成物を素早く固化させて、実質的にアモルファスの材料を作ること、並びにこの材料を熱的に処理すること、を含む。

【0009】

[好ましい態様の詳細な説明]

それらの潜在的な大きい残留磁気(B_r)及び最大エネルギー積((BH)_{max})のために、ナノ複合材料はボンド磁石のためにかなり研究されてきた。NdFeB系では、2つのタイプのナノ複合磁石、すなわちα-Fe/Nd₂Fe₁₄B [1]及びFe₃B/Nd₂Fe₁₄B [2, 3]が開発されてきた。これらのナノ複合材料のB_rは、化学組成と並んで、α-Fe及びNd₂Fe₁₄B [1]又はFe₃B及びNd₂Fe₁₄B [2, 3]の分布、体積分率、及び個々の相の平均粒度にかなり影響を受けることがある。更に、B_r及び(BH)_{max}は、軟磁性層(α-Fe)及び/又は硬磁性相(2:14:1の相)の飽和磁化を増加させることによって、更に改良することができる。同様に、固有保磁力(iH_c)及び矩形性(Squareness)は、元素の置換及び微細構造によってかなり影響を受ける[4, 5, 6]。従来のNdFeBタイプ3元ナノ複合材料は通常、製造方

法又は元素置換／添加に関わらずに、 ${}_3\text{H}_c$ が9kOe (716kA/m) 未満である。 $\text{Nd}_8\text{Fe}_{87}\text{B}_5$ 及び $\text{Nd}_8\text{Fe}_{87.5}\text{B}_{4.5}$ の交換カップリング (exchange coupled) $\alpha\text{-Fe}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ タイプナノ複合材料は、非常に大きい B_r (12.5kG (1.25T)) 及び $(BH)_{\text{max}}$ (23.3MG Oe (185kTA/m)) [7] を示すことが報告されている。しかしながら小さい ${}_3\text{H}_c$ (5.3kOe (422kA/m)) は、その用途をマイクロモーターのような特定の領域に制限する。

[0010]

本発明の材料の組成は、 $(\text{RE}_{1-y}\text{La}_y)_v\text{Fe}_{100-v-w-x-z}\text{Co}_w\text{M}_x\text{B}_z$ の式を有する材料でよい。ここで、REはLaを除く少なくとも1種の希土類元素であり、MはTi、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo及びWから選択される少なくとも1種の耐熱性金属であり、vは約5～約15であり、wは5又はそれよりも大きく、xは約9～約30であり、yは約0.05～約0.5であり、またzは約0.1～約5である。

[0011]

適当な希土類元素としては、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb及びLuを挙げることができる。本発明の組成物の希土類元素含有物全体は、「TRE」としてここで言及する。ここで使用する「RE」という用語は、Laを除く全ての適当な希土類元素を意味している。好ましいRE元素は、Nd、Pr、Dy、Tb、及びそれらの混合物であり、Nd、Pr、及びそれらの混合物が最も好ましい。適当な耐熱性金属としては、周期表のIVb族、Vb族、及びVIb族の元素を挙げることができ、これらは例えば、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo及びWである。本発明の組成物中の耐熱性金属含有物はここでは、「M」として言及する。好ましくはMは、Ti、V、Nb、Cr、及びMoから選択される少なくとも1種の耐熱性金属である。より好ましくはMは、Ti、Nb、及びCrから選択される少なくとも1種の耐熱性金属である。最も好ましくはMは、Cr若しくはTi又はそれらの組み合わせである。本発明のナノ複合材料にコバルトを加えることに有利な点は一般に、約1%～約40%でもたらされ始める。しかしながら、本発

明の材料の特に好ましい組成物は、約5%又はそれよりも多いC oを含有する。
TRE、B、M、及びC oの典型的、好ましい及びより好ましい範囲は、以下の表に示す。

【表1】

おおよその範囲	TRE	B	M	Co	Fe
典型的な範囲	約5-約15	約9-約30	約0.1-約5	約5-約40	ほぼ釣り合う量
好ましい範囲	約9-約12	約9-約12	約0.5-約4	約5-約20	ほぼ釣り合う量
より好ましい範囲	約9.5-約11.5	約10-約12	約0.5-約3	約6-約15	ほぼ釣り合う量
最も好ましい範囲	約9.5-約11.5	約10.5-約11.5	約1-約2.5	約7-約12	ほぼ釣り合う量

【0012】

本発明の磁性材料は好ましくは、迅速な固化及び熱処理のプロセスによって製造する。迅速な固化は、溶融紡糸、ジェットキャスト、溶融急冷法、噴霧、及び飛散 (splat) 冷却のような技術によって、組成物を溶融状態から急速に冷却することによって達成される。1秒当たり約 10^4 〜約 10^7 ℃の冷却速度が典型的に使用され、好ましくは冷却速度は、1秒当たり約 10^5 〜約 10^6 ℃である。迅速に固化させた材料は好ましくは、実質的にアモルファスである。迅速に固化させた後で、材料を粉砕すること、粉砕して熱処理すること、又は直接に熱処理することができる。

【0013】

本発明の組成物は、改良された加工性を持ち、比較的遅い迅速固化速度の使用を可能にすることが見出されている。例えば、溶融紡糸プロセスの間に、比較的

遅い回転ホイール速度を使用することができ、及び／又は比較的大きい材料体積を処理することができる。ホイール速度が遅いときに、紡糸ホイールに接触している溶融合金パッドル（p u d d l e）が実質的により安定であるので、比較的遅い溶融紡糸ホイール速度を使用する能力は重要である。更に、比較的大きい体積の材料を処理する能力は、処理コストの減少を可能にする。

【0014】

組成物を迅速に固化させて、実質的にアモルファスの状態にした後で、熱的に処理して自発的な結晶化をもたらすことが好ましい。ここで使用する場合、「自発的な結晶化」という用語は、結晶粒子の迅速で実質的に均質な形成を意味している。自発的な結晶化は好ましくは、制御された期間にわたって材料を特定の温度に加熱することによって行い、これは、実質的な続く粒子成長なしで、結晶粒子の核形成をもたらす。約400℃～約800℃の熱が適当であり、好ましくは約600℃～約750℃、より好ましくは約645℃～約700℃、最も好ましくは約645℃～約655℃である。約0.001秒～約2時間の加熱時間が好ましく、より好ましくは約0.01秒～約0.15分、最も好ましくは約8～約11分である。材料は任意の適当な装置、例えば炉において加熱することができる。連続及び／又はバッチ式の加熱方法を使用することができる。好ましくは、材料はその結晶化温度まで加熱し、そして実質的な粒子成長が起こる前に熱源を取り除く。

【0015】

本発明のナノ複合磁性材料の粉末状のものは、良好な磁性を示すボンド磁石の製造に使用するのに適当である。ボンド磁石を調製する任意の従来の方法を使用することができる。好ましくは、粉末状のナノ複合磁性材料はバインダーと混合して硬化させる。好ましくはバインダーは、ボンド磁石の約0.5～約4wt%を構成する。

【0016】

材料をナノ複合材料にすることは、約180℃に加熱して約15分間維持したときに、誘導（i n d u c t i o n）の不可逆的損失（の強度）を一約4%未満、好ましくは一約3.5%未満にすることが見出されている。

【0017】

【実験】

以下の例は、本発明の様々な面を示しているが、本発明の範囲を制限することを意図したものではない。

【0018】

表1：紡糸したまま、並びに10分間にわたる650℃、675℃及び700℃の熱処理の後の(Nd_{0.95}La_{0.05})_{9.5}Fe₇₈Cr₂B_{10.5}リボンのB_r、_iH_c、及び(BH)_{max}

【表2】

リボン条件	B _r (kG)	_i H _c (kOe)	(BH) _{max} (MGoe)
紡糸したまま(25m/sec)	7.6	9.9	8.5
650℃で10min.	8.4	10.3	14.0
675℃で10min.	8.2	9.8	12.5
700℃で10min.	8.2	9.5	12.8

1kG=0.1T

1kOe=79.577kA/m

1MGoe=7.9577kTA/m

【0019】

表1I：最適な処理の後の(Nd_{0.95}La_{0.05})_{9.5}Fe_{78-x}Co_xCr₂B_{10.5}(x=0~10)リボンのB_r、_iH_c、及び(BH)_{max}の比較

【表3】

Co含有率 x =	B _r (kG)	H _c (kOe)	(BH) _{max} (MG0e)
0	8.4	10.3	14.0
2.5	8.4	10.2	14.1
5.0	8.5	10.2	14.1
7.5	9.1	10.3	15.8
10	10.4	9.5	19.8

1 kG = 0.1 T

1 kOe = 79.577 kA/m

1 MG0e = 7.9577 kTA/m

【0020】

表111: 最適な処理の後の (Nd_{0.95}La_{0.05})₉₅Fe_{78-x}Co_xCr₂B₁₀
₅ (x = 0 ~ 10) リボンの H_c、誘導の不可逆的な損失、及び誘導の可逆的な
温度係数 (一般に α として知られる) の比較

【表4】

Co含有率 x =	H _c (kOe)	誘導の不可逆的 な損失 (%)	α %/ (°C)
0	10.3	-3.5	-0.184
2.5	10.2	-2.7	-0.144
5.0	10.2	-3.0	-0.131
7.5	10.3	-3.2	-0.118
10.0	9.5	-3.4	-0.105
対照標準 (商業的なもの)	9.2	-4.5	-0.105

1 kOe = 79.577 kA/m

【0021】

($\text{Nd}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{Fe}_{78-x}\text{Co}_x\text{Cr}_2\text{B}_{10.5}$ ($x=0\sim 10$) の組成の合金インゴットを、減圧誘導溶融によって調製した。約3gのインゴット片を小さい破片に粉砕して、溶融紡糸のためのるつぼの大きさに適当ようにする。直径が約0.7～0.8mmのオリフィスを有する石英ノズルを使用して、溶融紡糸を行った。リボンは、ホイール速度(Vs)を約15～約25m/sにして製造した。Cu-K α 放射でのX線粉末回折を使用して、リボンの結晶の程度を測定する。磁性相及び対応するキュリー温度(T_c)は、熱重量分析(TGA)を、熱磁気分析(TMA)として一般に知られるように500e(3.979kA/m)の外部磁場を適用して行うことと関連させて測定した。選択された部分的にアモルファスのリボンを、約10分間にわたって約650℃～約700℃の温度で熱的に処理して、結晶化をもたらし且つ磁性を改良した。急冷したままのリボン及び熱的に処理したリボンを、約50kOe(3.979MA/m)のパルス磁場で磁化し、リボンの磁性を、12kOeの磁場を適用する振動試料磁気計(Vibrating Sample Magnetometer)(VSM)によって測定する。開回路特性、すなわち誘導の不可逆的損失は、約2～約180℃のサイクルで、適用される磁場を0にして、VSMにおいて約4mm×2.5mm×50mmの大きさの完全に磁化されたリボンを配置することによって測定する。Wohlfarthの残留磁気解析[8, 9]を使用して、Feを部分的にCoで置換することが、得られる材料の交換カップリング相互作用(exchange-coupled interactions)の強度に与える影響を測定した。

【0022】

図1は、溶融紡糸したままの状態($V_s=25\text{m/s}$)、並びに約10分間にわたる650℃、675℃、及び700℃の均熱処理の後の、($\text{Nd}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{Fe}_{78}\text{Cr}_2\text{B}_{10.5}$)のリボンの $B_{r,1H_c}$ 、及び(BH) $_{\text{max}}$ をそれぞれ示している。簡便にすることを意図して、これらの試料の $B_{r,1H_c}$ 、及び(BH) $_{\text{max}}$ を表1に参考のために挙げている。紡糸したままの熱処理を行っていないものの $B_{r,1H_c}$ 、及び(BH) $_{\text{max}}$ は比較的小さく、それぞれ7.6kG(0.

76 T)、9.9 kOe (787.8 kA/m)、及び8.5 MGOe (67.6 kTA/m)であり、これは、リボンの不完全な結晶化に起因すると考えられる。このことは、図2に示される2:14:1及び α -Feピークの特徴とアモルファス先駆物質の広いピークとを重ねることによって明らかに示されている。適当なアニール処理の後では、 B_r 及び(BH)_{max}の両方が有意に改良されている。650℃で10分間の熱処理の後では、8.4 kG (0.84 T)の B_r 、10.3 kOe (820 kA/m)の iH_c 、及び14 MGOe (111 kTA/m)の(BH)_{max}が得られる。比較的高温、すなわち約675又は700℃で処理すると、 B_r 及び(BH)_{max}のかんりの減少が観察される。これは、微妙な粒子成長又は相転移が起こっていることを示している。 B_r 及び(BH)_{max}と違って、 iH_c はいずれの熱処理の後でも9.5~9.9 kOe (756~788 kA/m)で比較的一定のままである。これら全ての値から、約650℃で約10分間の処理が、本発明の材料に好ましい熱処理であることが示唆される。

【0023】

図3は、(Nd_{0.95}La_{0.05})_{9.5}Fe_{78.5-x}Co_xCr₂B_{10.5}の一連の合金のCo含有率について、熱処理に関して最適な B_r 、 iH_c 、及び(BH)_{max}の変化を示している。初めに、 B_r 及び(BH)_{max}は、低Co含有率、すなわちx=2.5及び5でほぼ一定のままであり、xが7.5を超えて増加すると増加する。9.1 kG (0.91 T)及び15.8 MGOe (126 kTA/m)よりも大きい B_r 及び(BH)_{max}が、xが7.5及び10の試料で得られる。そのような大きい B_r の値は、磁氣的に硬質な相及び軟質な相の間での実質的な交換カップリング相互作用の存在を示唆している。FeをCoで置換することは、実質的に iH_c に影響を与えないと考えられる。この実験の組成では、 iH_c は9.5~10.3 kOe (756~820 kA/m)の範囲で変化している。xが10のときには、10.4 kG (1.04 T)の B_r 、9.5 kOe (756 kA/m)の iH_c 、及び19.8 MGOe (185 kTA/m)の(BH)_{max}がリボンで達成される。大きい iH_c は、FeをCoで置換することが硬磁相の異方性定数を小さくし、ナノ複合材料の得られる iH_c を実質的に減少させるという予想と相容れないものである。Co含有率の大きい合金の微細構造の変化は、維持される大

い $_{1}H_c$ の値を説明するのに重要な役割を果たすことがある。 C_r が存在する場合の C_o の添加は、熔融紡糸のための先駆物質合金の液体特性を変化させ、ナノ複合材料の微細構造を改質できることを理論化できる。簡便のために、この一連の合金の $B_{x, 1}H_c$ 、及び $(BH)_{max}$ を、表 I I に示して比較している。図 4 は、 $(Nd_{0.95}La_{0.05})_{9.5}Fe_{78-x}Co_xCr_2B_{10.5}$ ($x=0\sim 10$) のリボンの第 2 象限減磁曲線を示している。減磁曲線の角張った形状及び $_{1}H_c$ は、 C_o 置換の量に影響されないと考えられる。従って、 C_o 含有率による $(BH)_{max}$ の変化は B_r の変化に従うことが理論付けられる。

【0024】

C_o 置換の量による B_r 及び $(BH)_{max}$ の変化の機構を理解するために、約 25 \sim 約 900 $^{\circ}C$ の温度範囲で、 C_o 含有率による磁性相の転移を試験した。図 5 (a)、(b)、(c)、(d) 及び (e) は、最適な処理をされた $(Nd_{0.95}La_{0.05})_{9.5}Fe_{78-x}Co_xCr_2B_{10.5}$ リボン (それぞれ $x=0, 2, 5, 5, 0, 7, 5$ 及び 10) の TMA 走査を示している。2 つの磁性相、すなわち $R_{2}Fe_{14}B$ 及び $\alpha-Fe$ のみが、対照標準試料 ($x=0$) は見出された。2 : 14 : 1 の相の T_c は、 C_o 含有率 x が 0 から 10 に増加すると、約 289 から約 393 $^{\circ}C$ に上昇していることが分かる。このことはおそらく、 C_o が $Nd_2(Fe, Co)_{14}B$ 相の結晶構造に入れることを示唆している。 $\alpha-Fe$ の T_c も、 x が 0 から 10 に増加したときに、約 712 から約 860 $^{\circ}C$ に上昇していることも分かる。また T_c のこの変化は、 C_o が $\alpha-(Fe, Co)$ の固溶液を形成できることを示唆している。

【0025】

最適に処理されたリボンの平均粒度も、x 線回折 (XRD) 及び透過型電子顕微鏡 (TEM) で比較する。図 6 (a)、(b)、(c)、(d) 及び (e) は、実験を行ったリボンの XRD パターンを示している。試験した全ての試料での同様なピーク幅は、これらの試料の平均粒度が、 $\alpha-(Fe, Co)$ 相及び 2 : 14 : 1 相で、ほぼ同じであることを示している。図 7 (a)、(b) 及び (c) は、それぞれ $x=0, 5$ 及び 10 の、 $(Nd_{0.95}La_{0.05})_{9.5}Fe_{78-x}Co_xCr_2B_{10.5}$ の TEM 解析を示している。5% の C_o を含有する合金では、いく

らかの粒子成長が起こった（図7（a）及び（b）を参照）。図7（b）及び（c）に示されているように、 x が5から10に増加したときの平均粒度の差は比較的穏やかになる。しかしながら、 x が10に増加すると、粒界が比較的不明確になっており、ばやけた（smudged）第2の相（図示せず）によって閉まれます。微細構造のこの変化は、 ${}_{10}\text{H}_c$ がCo含有率に関わらない理由を説明することがある。

【0026】

図8は、試験した5つの複合材料の（ $\text{Nd}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{Fe}_{78-x}\text{Co}_x\text{Cr}_{2}\text{B}_{10.5}$ （ $x=0, 2, 5, 7, 5$ 及び10））のリボンに適用した磁場に関する δM （ $=m_d(H) - (1 - 2m_r(H))$ ）のプロットである。ここで m_d は減少した磁化であり、 m_r は減少した残留磁気である[8, 9]。これらのプロットにおける正の δM ピークの高さは、磁氣的に硬質の相と軟質の相との間の交換カップリング相互作用の存在を示している。 $x=7, 5$ 及び10で見出される大きい B_r 、粒子が粗くなる現象、及び微細構造の変化を組み合わせると、これら2つの試料の B_r 及び $(BH)_{\max}$ の増加が、Co置換による α —（Fe, Co）相及び2:14:1相の両方の飽和磁化の増加に起因することができると結論付けることができる。更にこのことは、微細な平均粒度によって促進される交換カップリング相互作用を妥協し、粒子を粗くし、微細構造を変化させて、大きいCo濃度の材料（ $5 < x < 10$ ）での最も大きい B_r 及び $(BH)_{\max}$ を達成することが必要なことも示唆している。上述のように、FeをCoで置換すると、2:14:1相の T_g が増加し、これは高い操作温度の用途にとって好ましいこともある。

【0027】

表111は、試験した材料のCo濃度に関して、 iH_c 、誘導の不可逆的損失、及び誘導の可逆温度係数 α の変化を示している。 $x=0$ の場合、不可逆的な損失及び α はそれぞれ-3.5%及び-0.184%/℃である。FeをCoで置換して、 x が0から10に変化すると、 α が-0.184%/℃から-0.105%/℃に減少する。 α の強度のこの減少は、焼結Nd（Fe, Co）B磁石[10]で観察されるように、 T_g の増加に直接に関係していることがある。しか

しながら、不可逆的な損失は、組成物中のC oの含有率と相関関係なく、-2.7から3.5%に変化していると考えられる。 $x=10$ の場合には、-3.4%の不可逆的な損失、及び-0.105%/℃の α が得られる。これらの値は、ボンド磁石の用途のための商業的に入手可能なNdFeB粉末(-4.5%の不可逆的な損失、及び-0.105%/℃の α)に匹敵するものである。

【0028】

2つのみの磁性相、すなわち α -Fe及び $R_2Fe_{14}B$ が、最適に処理された本発明の磁性材料中には存在する。本発明の材料の例としては好ましくは、 $(Nd_{0.95}La_{0.05})_{9.5}Fe_{78-x}Co_xCr_2B_{10.5}$ ($x=0\sim10$)のリボンを挙げることができる。すなわち、FeをCoで置換すること(例えば $x=2.5\sim10$ の好ましい範囲で)は、 α -(Fe, Co)相及び $R_2(Fe, Co)_{14}B$ 相の両方のキュリー温度(T_c)を上昇させる。Coの含有率が高い試料では、 B_r 及び $(BH)_{max}$ も増加している。磁気的に硬質の相と軟質の相との間での交換カップリングも観察することができる。わずかなCoで置換され($x=2.5$ 及び5)、最適に処理されたリボンでは粒子が粗くなることが、TEM解析によって分かっている。 x が6又はそれよりも大きくなると、粒子が粗くなることは比較的明確ではなくなってくる。例えば $x=10$ では、主な相を取り囲むばやけた粒界相(図示せず)が観察される。 $(Nd_{0.95}La_{0.05})_{9.5}Fe_{68}Co_{10}Cr_2B_{10.5}$ のような好ましい組成では、10.4kG(1.04T)の B_r 、9.5kOe(756kA/m)の H_c 、及び19.8MGOe(158kTA/m)の $(BH)_{max}$ が得られる。更に、完全に処理した材料の誘導の可逆温度係数の強度は、Co含有率の増加と共に減少することが見出されている。

【0029】

まとめると、溶融紡糸ナノ複合材料、例えば $(Nd_{0.95}La_{0.05})_{9.5}Fe_{78-x}Co_xCr_2B_{10.5}$ ($x=0\sim10$)の相転移及び磁性は、2つの磁性相、すなわち α -(Fe, Co)及び $R_2(Fe, Co)_{14}B$ を示している。例えば $x=2.5\sim10$ で、FeをCoで置換することは、 α -(Fe, Co)相及び $R_2(Fe, Co)_{14}B$ 相の両方のキュリー温度(T_c)を、Co置換物1%当たり約20℃の割合で大きくする。Co含有率が小さい(例えば $x=5$)最適に処

理されたりボンでは、わずかに粒子が粗くなることが観察される。更にCo含有率が増加すると、得られる平均粒度への影響がなくなる。代わりに、例えば $x = 1.0$ では、未知の粒界相がリボンの主な相を取り囲む。この微細構造の変化は、Co含有率が増加したときに 9.5 kOe (756 kA/m) よりも大きい $i_1 H_c$ を維持できることの1つの理由であると考えられる。磁氣的に硬質な相と軟質な相との間の交換カップリングは、全ての試料で観察される。残留磁気 B_r 及び最大エネルギー積 $(BH)_{\max}$ は、 $x = 7.5$ 及び 1.0 でかなり改良された。これは、 $\alpha - (\text{Fe}, \text{Co})$ 及び $R_2(\text{Fe}, \text{Co})_{14}\text{B}$ の飽和磁化の増加、並びにそれらの間の交換カップリングに起因しているとも考えられる。(Nd_{0.95}La_{0.05})_{9.5}Fe₆₈Co₁₀Cr₂B_{10.5}では、 10.4 kG (1.04 T)の B_r 、 9.5 kOe (756 kA/m)の $i_1 H_c$ 、及び 19.8 MG Oe (158 kTA/m)の $(BH)_{\max}$ が達成される。更に、最適に処理した材料の誘導の可逆温度係数(通常は α と呼ばれる)は、Co濃度の増加と共に減少することが見出されている。

【0030】

【表5】

- [1] A. Manaf, R. A. Buckley, H. A. Davies and M. Leonowicz, J. Magn. Magn. Mater., **101**, 360 (1991).
- [2] R. Coehoorn, D. B. de Mooij, J. P. W. B. Duchateau, and K. H. J. Buschow, J. Phys. **49**, C8, 669 (1988).
- [3] E. F. Kneller and R. Hawig, IEEE Trans. Magn., **27**, 3588 (1991).
- [4] A. Manaf, P. Z. Zhang, I. Ahmed, H. A. Davies and R. A. Buckley, IEEE Trans. Mag., **29** (1993) 2866.
- [5] A. Manaf, M. Al-Khafaji, P. Z. Zhang, H. A. Davies, R. A. Buckley and W. Rainforth, J. Magn. Magn. Mater. **128** (1993) 307.
- [6] W. C. Chang, D. M. Hsing, B. M. Ma and C. O. Bounds, IEEE Trans. Magn. **32** (1996), 4425.
- [7] J. Bauer, M. Seeger, A. Zern, and H. Kronmüller, J. Appl. Phys. **80** (1996) 1667.
- [8] F. Vajda and E. D. Torre, J. Appl. Phys. **75** (1994) 5689.
- [9] P. E. Kelly, K. O'Grady, P. I. Mayo and R. W. Cantrell, IEEE Trans. Magn., **MAG-25** (1989) 388.
- [10] B.M. Ma, W. L. Liu, Y.L. Liang, D.W. Scoot, and C.O. Bounds, J. Appl. Phys., **75** (1994) 6628.

【図面の簡単な説明】

【図1】

図1は、紡糸したままの状態 ($V_s = 2.5 \text{ m/s}$) 及び最適な熱処理の後の、 $(\text{Nd}_{0.95}\text{La}_{0.05})_{9.5}\text{Fe}_{78}\text{Cr}_{2}\text{B}_{10.5}$ のリボンの磁気的性能を示している。

【図2】

図2は、 $V_s = 2.5 \text{ m/s}$ で溶融急冷した $(\text{Nd}_{0.95}\text{La}_{0.05})_{9.5}\text{Fe}_{78}\text{Cr}_{2}\text{B}_{10.5}$ のリボンの x 線回折パターンを示している。

【図3】

図3は、最適な熱処理の後の、 $(\text{Nd}_{0.95}\text{La}_{0.05})_{9.5}\text{Fe}_{78-x}\text{Co}_x\text{Cr}_2$

$B_{10.5}$ ($x = 0 \sim 1.0$) のリボンの磁気的性質を示している。

【図4】

図4は、最適な処理後の、 $(Nd_{0.95}La_{0.05})_{9.5}Fe_{78-x}Co_xCr_2B_{10.5}$ ($x = 0 \sim 1.0$) のリボンの減磁曲線を示している。

【図5】

図5は、熱的に処理した $(Nd_{0.95}La_{0.05})_{9.5}Fe_{78-x}Co_xCr_2B_{10.5}$ ($x = 0 \sim 1.0$) のTMA走査を示している。ここで、(a) $x = 0$ 、(b) $x = 2.5$ 、(c) $x = 5$ 、(d) $x = 7.5$ 及び (e) $x = 1.0$ であり、2つの磁性相、すなわち $2:14:1$ 及び $\alpha-Fe$ の存在、及び両方の相での T_c の上昇を示している。

【図6】

図6は、最適な熱処理を行った後の $(Nd_{0.95}La_{0.05})_{9.5}Fe_{78-x}Co_xCr_2B_{10.5}$ のリボンの x 線回折パターンを示している。ここで、(a) $x = 0$ 、(b) $x = 2.5$ 、(c) $x = 5$ 、(d) $x = 7.5$ 及び (e) $x = 1.0$ である。

【図7】

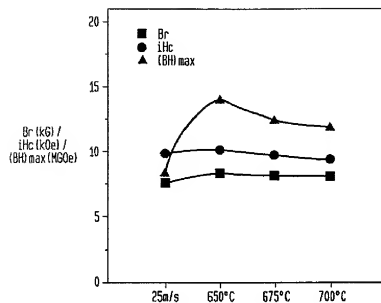
図7は、最適な磁性を有する $(Nd_{0.95}La_{0.05})_{9.5}Fe_{78-x}Co_xCr_2B_{10.5}$ のリボンのTEM微細構造を示している。ここで、(a) $x = 0$ 、(b) $x = 5$ 及び (c) $x = 1.0$ である。

【図8】

図8は、 $(Nd_{0.95}La_{0.05})_{9.5}Fe_{78-x}Co_xCr_2B_{10.5}$ ($x = 0 \sim 1.0$) の合金リボンに外部磁場を適用したときの δM の変化を示している。

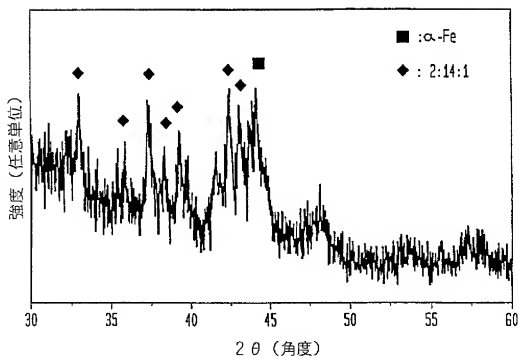
【図 1】

FIG. 1



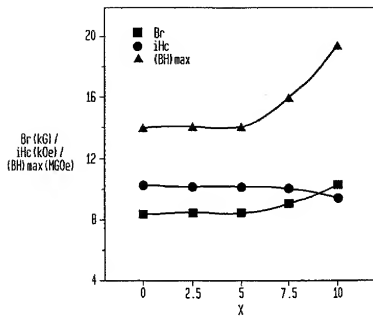
【図 2】

FIG. 2



【图 3】

FIG. 3



【图 4】

FIG. 4

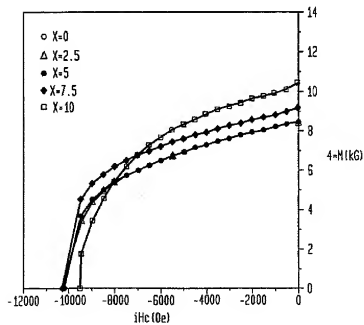


FIG. 5

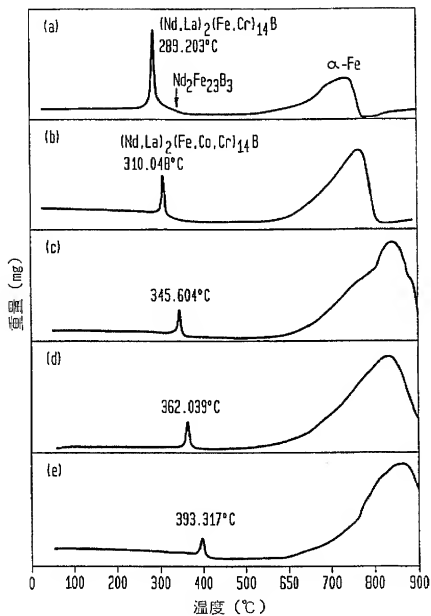
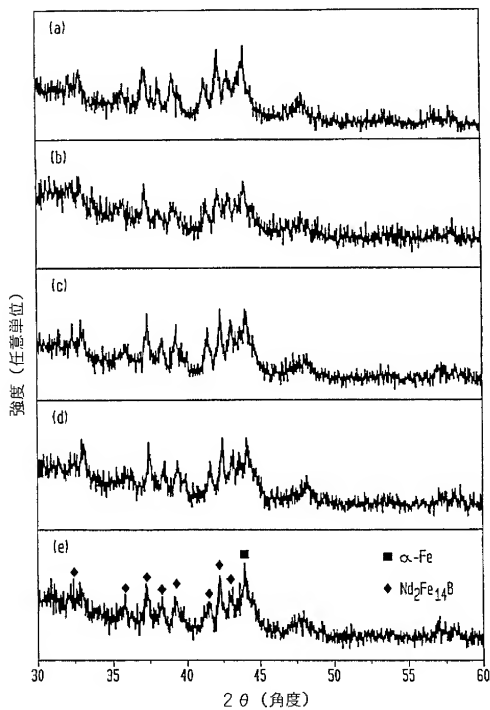
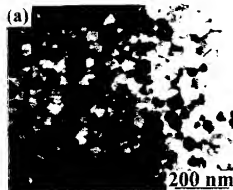


FIG. 6



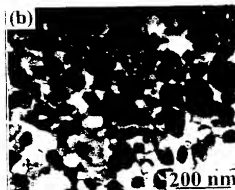
【图 7 A】

FIG. 7A



【图 7 B】

FIG. 7B

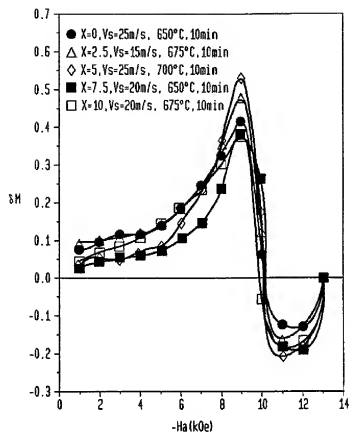


【图 7 C】

FIG. 7C



FIG. 8



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US99/15439

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(6) : H01F 10/37, 1/03, 1/26; CO4B 35/04, 35/64; B32P 3/00 US CL : 148/302, 104; 252/62.54, 62.55; 420/83, 121 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) U.S. : 148/302, 104; 252/62.54, 62.55; 420/83, 121 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched NONE Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) APS-USPAT. search terms: rare earth, boron, cobalt, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, La, bond, bind		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y,P	US 5,800,728 A (IWATA) 01 September 1998, column 2, lines 1-22.	1-16
Y	US 5,449,417 A (SHIMIZU et al.) 12 September 1995, column 4, line 42-column 5, line 2.	1-16
Y	US 5,049,208 A (YAJIMA et al.) 17 September 1991, column 4, lines 9-48 and column 8, line 56-column 9, line 22 and column 9, lines 37-66.	1-16
Y	US 5,022,939 A (YAJIMA et al.) 11 June 1991, column column 3, line 66-column 4, line 53 column 9, line 63-column 10, line 42.	1-16
Y	US 4,836,868 A (YAJIMA et al.) 06 June 1989, column 3, line 1-column 4, line 19.	1-16
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents:		
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"B" document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention	
"E" earlier documents published on or after the international filing date	"C" document of particular relevance, the claimed invention must be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the d. is taken alone	
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"D" document of particular relevance; the claimed invention must be considered to involve an inventive step when the document is considered with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art	
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"F" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"A" document member of the same patent family	
Date of the actual completion of the international search 05 OCTOBER 1999		Date of mailing of the international search report 10 NOV 1999
Name and mailing address of the ISA/US Commissioner of Patents and Trademarks Box PCT Washington, D.C. 20531 Facsimile No. (703) 305-3230		Authorized officer JOHN P. SHEEHAN Telephone No. (703) 308-0651

Form PCT/ISA/210 (second sheet)(July 1997)*

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US99/15439

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5,250,206 A (NAKAYAMA et al.) 05 October 1993, column 3, line 1-29.	1-16
Y	US 4,765,848 A (MOHRI et al.) 23 August 1988, column 3, lines 30-43 and column 6, lines 3-16.	1-16

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet)(July 1992)*

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW

(72)発明者 マー, パーミン
アメリカ合衆国, ニュージャージー
08691, ロビンズビル, ハントン コート
イースト 8

(72)発明者 チェン, クン
アメリカ合衆国, ニュージャージー
08540, プリンストン, トリニティー コ
ート 305 #11

(72)発明者 バウンズ, チャールズ オー,
アメリカ合衆国, ロードアイランド
02806, バーリントン, ストラットフォ
ード ロード 7

Fターム(参考) 4G002 AA06 AA09 AA10 AE02 AE04
4K018 AA27 BA18 BB07 BD01 KA46
5E040 AA04 AA19 BB01 BB03 CA01
NN01 NN18